Ueber das Fenchol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht

von

Fritz Hartmann
aus Ehrenbreitstein.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1890.

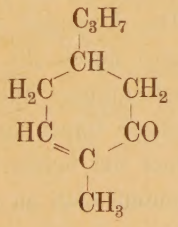
Meinen lieben Eltern.

In naher Beziehung zu den Terpenen stehen gewisse sauerstoffhaltige Bestandtheile der ätherischen Oele, welche mit dem gemeinsamen Namen der „Kampher“ belegt worden sind.

Sie scheinen gleich den Terpenen Derivate des Paracymols zu sein, und zwar sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Dihydro-, Tetrahydro- oder Hexahydrocymols der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$, $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$.

Der Hauptvertreter derselben ist der Kampher $C_{10}H_{16}O$, welcher infolge seiner leichten Zugänglichkeit schon seit Langem die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gelenkt hat. Von den vielen Strukturformeln, die im Laufe der Zeit für denselben aufgestellt sind, geben die von Kekulé [1]) und Bredt [2]) aufgestellten Formeln den Eigenschaften des Kamphers am besten Ausdruck.

Kekulé nahm denselben als ein Keton mit ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome an. Die Propylgruppe befindet sich zur Methylgruppe in der Parastellung, und das Sauerstoffatom zur Methylgruppe in der Orthostellung. Unter Annahme einer Aethylenbindung stellte er folgende Formel auf:

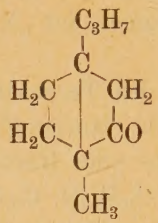


1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 931.

2) Annalen d. Chemie 226, 261.

Als Beweis dieser Annahme führt er die leichte Ueberführbarkeit des Kamphers in Paracymol beim Destilliren desselben mit Phosphorsäureanhydrid an; ferner die Umwandlung des Kamphers in Karvacrol beim Destilliren desselben mit Jod.

Bredt nimmt, gestützt auf die Bildung der Kamphersäure, an Stelle der Kekulé'schen Aethylenbindung eine Parabindung an.



Für die Parabindung spricht ausserdem auch die Eigenschaft des Kamphers, mit Halogenwasserstoffen keine Additionsprodukte, und mit Brom ein nur sehr unbeständiges Additionsprodukt zu bilden.

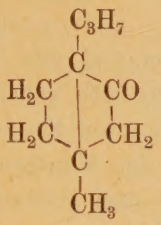
Dass der Kampher wirklich ein Keton ist, wird durch seine Eigenschaft, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin Verbindungen einzugehen, bewiesen. Ein weiterer Beweis, dass der Kampher ein Keton ist, wird durch die von Claisen [1]) gefundene Reaktion erbracht. Nach derselben werden die Ketone leicht in Nitrosoketone übergeführt, und zwar wird der Wasserstoff der Methylengruppe, welche der Ketongruppe benachbart ist, durch die Isonitrosogruppe ersetzt. Die Nitrosoketone können dann leicht in Diketone übergeführt werden. Der Kampher wird auf diese Weise in einer Amylnitritlösung durch die Einwirkung von Natriumäthylat in Nitrosokampher übergeführt, und dieser durch nascirende salpetrige Säure in Kampherorthochinon.

Geht man von einer der beiden oben erwähnten Kampherformeln aus, so kommt man zu der Möglichkeit einer

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 531.

isomeren Verbindung, in welcher das Sauerstoffatom in der Metastellung zur Methylgruppe steht, analog den beiden Isomeren Thymol und Karvacrol. Man käme dann zu einer Verbindung, von welcher in chemischer Beziehung dieselben Eigenschaften wie der Kampher sie hat sich voraussehen lassen.



Nun sind zwar eine ganze Reihe von dem Kampher isomeren Verbindungen bekannt, bis jetzt aber noch keine, welche diesen Anforderungen entspricht.

Das von Wallach und Otto [1]) aus dem Pinen bei der Bereitung von Pinennitrosochlorid als Nebenprodukt erhaltene „Pinol“ ist durch andere Bindung im Molekül ausgezeichnet.

Der von Leblanc [2]) aus dem Wermuthöle erhaltene Kampher, das „Absynthol“, eine bei 195° siedende Flüssigkeit, weicht in seinem Verhalten, wie Beilstein und Kupfer [3]) gezeigt haben, vom Kampher bedeutend ab. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht keine Kamphersäure. Durch successive Behandlung mit metallischem Natrium und Kohlensäure wird es nicht in eine Kamphokarbonsäure übergeführt. Im Ganzen ist das Absynthol ein noch zu wenig untersuchter Körper, um etwas gewisses über seine Constitution sagen zu können.

Jedenfalls ist die Bindung des Sauerstoffatomes eine andere wie im Kampher, da, wie mir der Versuch gezeigt

1) Annalen d. Chemie 254, 249.

2) Compt. rend. 21, 379.

3) Annalen d. Chemie 170, 290.

hat, Absynthol selbst bei monatelangem Stehen mit Hydroxylamin nicht reagirt.

Ebenso liegen die Verhältnisse bei dem von Wright[1]) aus dem Muskatnussöle erhaltenen Myristicol. Es bildet eine bei 215° siedende Flüssigkeit, welche ebenso wie das Absynthol durch wasserentziehende Mittel in Cymol übergeführt werden kann.

Das Alantol, Thujol und das Tanacetylhydrür sind Körper, deren Constitution noch unbekannt ist.

Das Alantol[2]) wurde von Kallen als eine bei 200° siedende Flüssigkeit aus der Alantwurzel erhalten.

Das Thujol[3]) bildet nach Jahns den bei 195—197° siedenden Antheil des Thujaöles.

Bruylants[4]) erhielt aus dem Rainfarnöle beim Schütteln desselben mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium eine krystallisirte Verbindung, das schwefligsaure Tanacetylnatrium. Dasselbe wird durch Säuren zersetzt und liefert das bei 195—196° siedende Tanacetylhydrür.

Es kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass keine der angeführten Isomeren des Kamphers mit demselben stellungsisomer ist.

Durch die freundliche Vermittelung des Herrn Dr. E. Gildemeister wurde ich von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig in den Besitz einer stark nach Kampher riechenden Fraktion des Fenchelöles gesetzt. Aus dieser Fraktion erhielt ich auf eine weiter unten zu beschreibende Methode, eine bei 190—193° siedende Flüssigkeit von starkem Kamphergeruche. Die Existenz dieses Körpers, des „Fenchols", war bis jetzt im Fenchelöle übersehen worden.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 147.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1508. 7, 154.
3) Arch. d. Pharm. 221, 748.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 450.

Durch die Analyse zeigte sich, dass das Fenchol dem Kampher isomer ist. Die bis jetzt aus dem Fenchole erhaltenen Verbindungen sind den analogen Verbindungen des Kamphers so ähnlich, dass wohl mit Sicherheit angenommen werden kann, das Fenchol sei das gesuchte Stellungsisomere des Kamphers.

Die Gründe, welche für diese Annahme sprechen, sollen schon hier kurz zusammengestellt werden. Eine nähere Beschreibung der hier aufgeführten Verbindungen soll dann im speciellen Theile der Arbeit gegeben werden.

Das Fenchol bildet mit Brom ein sehr loses Additionsprodukt. Mit metallischem Natrium geht es eine Verbindung ein, welche durch Einwirkung von Kohlensäure in eine Säure übergeht.

Aus dem Verhalten des Fenchols gegen Phenylhydrazin und gegen Hydroxylamin geht klar hervor, dass das Fenchol dieselbe Bindung des Sauerstoffatoms wie der Kampher besitzt. Wie E. Fischer[1]) gezeigt hat, verbinden sich die Ketone mit Phenylhydrazin unter Bildung der Hydrazone. Ich versuchte deshalb die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Fenchol, analog dem von L. Balbiani[2]) eingeschlagenen Verfahren zur Bildung des Kamphophenylhydrazons. Ich gelangte aber nur zu einer schlecht characterisirten Verbindung.

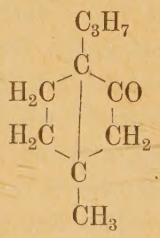
Besser gelang die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Fenchol. Nach V. Meyer[3]) verbinden sich alle Körper, welche die Aldehyd- oder Ketongruppe enthalten, mit Hydroxylamin unter Bildung der Aldoxime beziehungsweise Acetoxime. Ich gelangte unter Benutzung des von Naegeli[4]) für die Darstellung von Kampheroxim angegebenen Verfahrens zu dem isomeren „Fencholoxim".

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 572.
2) Gazett. chim. XV. 246, 248.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1324, 2778. 16, 823, 1784.
4) Daselbst 16, 497.

Das Fencholoxim addirt mit Leichtigkeit Chlorwasserstoffsäure in trockner Lösung, mit derselben eine leicht zersetzliche Verbindung eingehend. Ebenso leicht entsteht aus dem Fencholoxim durch Wasserabspaltung Fencholoximanhydrid, isomer dem Kampheroximanhydrid. Durch Verseifen des Fencholoximanhydrids mit alkoholischem Kali gelangte ich zu dem Isofencholoxim, dem Amid der Fencholensäure, isomer dem Isokampheroxim. Im weiteren Verlaufe der Reaktion erhielt ich die der Kampholensäure isomere Fencholensäure.

Um Vergleiche anstellen zu können, stellte ich mir von allen später zu besprechenden Verbindungen des Fenchols die entsprechenden Verbindungen des Kamphers dar, wobei ich auch einige neue Beobachtungen machte, welche an geeigneter Stelle angeführt werden sollen.

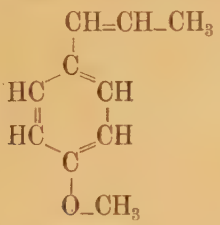
Aus den oben angeführten Thatsachen geht hervor, dass die Annahme, das Fenchol sei stellungsisomer mit dem Kampher, an Berechtigung gewinnt. Von der Richtigkeit der Bredt'schen Kampherformel ausgehend, wäre demnach die Constitutionsformel des Fenchols folgende:



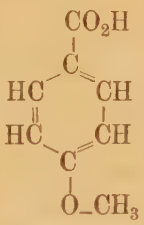
Specieller Theil.

Das Fenchelöl wird aus den Früchten von Foeniculum capillaceum durch Destillation mit Wasserdampf erhalten. Es bildet eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von 0,975—0,985 specifischem Gewicht bei 15°. Dasselbe enthält nach Cahours[1]) Anethol, und ein noch nicht genau untersuchtes Terpen.

Das Anethol, welches durch Ausfrieren aus dem Fenchelöle erhalten werden kann, ist der Methyläther des p-Allylphenols. Dasselbe wird nach Cahours und Hempel[2]) durch Salpetersäure oder durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat zu Anissäure oxydirt.



Anethol



Anissäure.

Gildemeister fand in dem Fenchelöle einen bei 190—193° siedenden, bis jetzt vollkommen übersehenen Körper und sprach die Vermuthung aus, derselbe sei sauerstoffhaltig und identisch mit dem Absynthol.

Herr Dr. Gildemeister überliess mir freundlichst

1) Annalen d. Chemie 41, 65.

2) Daselbst 59, 106.

eine kleine Probe dieses von ihm mit dem Namen „Fenchol“ belegten Körpers, welchen er durch häufiges Fraktioniren aus dem Fenchelöle erhalten hatte.

Dasselbe bildete eine farblose, kampherartig riechende Flüssigkeit, welche auch beim Einstellen in eine Kältemischung nicht fest wurde.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1974 g Substanz gaben 0,5715 CO_2 und 0,1898 H_2O.
II. 0,1460 g Substanz gaben 0,4202 CO_2 und 0,1390 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{16}O$	I	II
C 78,93	78,96	78,49.
H 10,56	10,70	10,60.

Mithin kommt dem Fenchol die Formel $C_{10}H_{16}O$ zu, es ist also isomer mit dem Kampher.

Im weiteren Verlaufe der Arbeit fraktionirte ich mir das Fenchol selbst aus einer, von der Firma Schimmel & Co. bereitwilligst zur Verfügung gestellten, bei etwa 180—220° siedenden Fraktion des Fenchelöles.

Es gelang mir nicht das Fenchol, trotz häufigem Fraktioniren, in reinem Zustande zu erhalten. Ich oxydirte daher das unreine Fenchol mit Kaliumpermanganat. Hierbei waren zwei Fälle möglich, entweder wurde das Fenchol zuerst oxydirt, und man konnte dann aus der Natur der gebildeten Oxydationsprodukte einen Rückschluss auf die Constitution des Fenchols machen; anderseits war es nicht ausgeschlossen, dass das Fenchol sich beständig gegen das angewandte Oxydationsmittel zeigte, und nur die beigemengten Verunreinigungen, vor allem das Anethol, durch die Oxydation entfernt wurden. Das nach zweimaligem Fraktioniren bei 190—193° erhaltene Fenchol wurde mit Kaliumpermanganat analog der von Wallach und Gildemeister[1]) ausgeführten Oxydation des Cineols behandelt.

1) Annalen d. Chemie 246, 268.

Es wurden je 10 cbm mit einer Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 300 cbm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 5—6 Stunden war die Oxydation beendet. Auf der Flüssigkeit schwamm ein stark nach Kampher riechendes Oel, welches durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wurde. Dasselbe wurde nach dem Trocknen über Kali destillirt. Die ganze Menge ging bei 190—193° über. Das Destillat bildete eine farblose Flüssigkeit von 0,943 specifischem Gewicht bei 23°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2378 g Substanz gaben 0,6894 CO_2 und 0,2280 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{10}H_{16}O$		
C	78,93	79,05.
H	10,56	10,60.

Es lag also Fenchol in wesentlich reinerer Form vor.

Nun wurde untersucht, welche Oxydationsprodukte entstanden waren.

Nachdem von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt war, wurde das Filtrat zur Trockne gedampft. Das trockne Salzgemenge wurde solange mit Alkohol ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging. Der in Alkohol unlösliche Rückstand bestand aus oxalsaurem und kohlensaurem Kali. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols erhaltene Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Unter schwachem Aufbrausen, welches durch etwas mit in Lösung gegangenes Kaliumkarbonat hervorgerufen wurde, entstand ein gelblich weisser, voluminöser Niederschlag. Derselbe wurde mit Wasser vorsichtig ausgewaschen, und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen feinen Krystallnadeln waren in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie sublimirten unverändert und zeigten den Schmelzpunkt 183—184°.

Die Analyse gab:

I. 0,1938 g Substanz gaben 0,4460 CO_2 und 0,0934 H_2O.
II. 0,2860 g Substanz gaben 0,6590 CO_2 und 0,1384 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_8O_3$	I	II
C 63,15	62,76	62,89.
H 5,27	5,35	5,37.

Folglich lag eine Säure der Formel $C_8H_8O_3$ vor, und zwar vermuthlich Anissäure.

Um zu beweisen, dass es wirklich Anissäure war, versuchte ich den Methylester derselben darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde ein kleiner Theil der erhaltenen Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure destillirt. Das Destillat bildete ein schweres, bald fest werdendes Oel, welches mit Natriumkarbonat und Wasser gewaschen, und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so erhaltenen Krystalle zeigten den von Cahours[1]) für den Methylester der Anissäure angegebenen Schmelzpunkt von 46°.

Da, wie bereits gesagt, das Anethol durch Oxydationsmittel zu Anissäure oxydirt wird, bildete die Verunreinigung des Fenchols Anethol, und war die Reindarstellung des Fenchols auf diesem Wege leicht zu bewerkstelligen.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Fenchol wurde auf diese Weise gewonnen.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und Brom auf Fenchol.

Um zu ermitteln, ob das Fenchol eine doppelte Bindung habe, versuchte ich die Einwirkung von Bromwasserstoff auf dasselbe.

In eine Auflösung von Fenchol in trockenem Ligroin wurde unter guter Abkühlung Bromwasserstoff eingeleitet.

1) Annalen d. Chemie 56, 311.

Es erfolgte keine Abscheidung einer festen Verbindung, vielmehr erhielt ich nach dem Verdunsten des Ligroins unverändertes Fenchol zurück. Es war also auf diese Weise nicht gelungen ein Additionsprodukt zu erhalten.

Um sicher zu sein, dass Bromwasserstoff wirklich nicht auf Fenchol einwirkt, versuchte ich noch die Einwirkung desselben in Eisessiglösung.

Fenchol wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig geschüttelt und das Gemisch in Eiswasser gegossen. Es hatte auch hier keine Addition stattgefunden, denn das sich abscheidende Oel war leichter als Wasser, es war unverändertes Fenchol.

Wohl aber erhielt ich bei der Einwirkung von Brom ein Additionsprodukt. Das Fencholbromid bildet eine sehr leicht zersetzliche, äusserst flüchtige Verbindung. Zur Herstellung derselben wurde das von Wallach und Brass[1]) für die Bildung des Cineolbromids ausgearbeitete Verfahren benutzt. Fenchol wurde in trockenem Ligroin gelöst und tropfenweise Brom unter guter Abkühlung einfliessen lassen. Bei den ersten Tropfen entfärbte sich die Lösung wieder, beim weiteren Zusatze von Brom färbte sich dieselbe dunkelroth und es entstand ein ziegelrother, fein krystallinischer Niederschlag, welcher jedoch so unbeständig war, dass es mir nicht gelang ihn der Analyse zu unterziehen. Mit der Luft in Berührung gebracht, ja gar unter Ligroin, ausserhalb der Kältemischung, verflüssigte er sich und zersetzte sich unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure.

Ich musste mich deshalb darauf beschränken, das Fenchol aus der Verbindung zu regeneriren. Zu diesem Zwecke wurde der erhaltene Niederschlag auf der Wasserstrahlpumpe schnell abgesaugt und nach dem Auswaschen mit trockenem Ligroin in eine concentrirte Aetznatronlösung eingetragen und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

---

1) Annalen d. Chemie 225, 302.

Das rothe Pulver verschwand und schied sich ein Oel ab, welches durch Destilliren mit Wasserdampf von der Natronlauge getrennt wurde. Das so erhaltene Oel, welches sich als bromfrei erwies, wurde mit Kali getrocknet und destillirt. Bei 190—193° ging die ganze Menge über und gab die Analyse folgende Zahlen:

0.1390 g Substanz gaben 0,4022 CO_2 und 0,1318 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{16}O$	
C 78,93	78,91
H 10,56	10,53.

Es lag also ein Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ vor. Dass es wirklich Fenchol war, wurde durch die Bildung des weiter unten zu beschreibenden Fencholoxims bewiesen. Kampher geht mit Brom eine Verbindung, das „Kampherbromid" der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}OBr_2$ ein, welches von Swarts[1]) als ein leicht zersetzlicher, ziegelrother Körper beschrieben wird. Jedenfalls ist das aus dem Fenchol erhaltene Bromadditionsprodukt isomer dem Kampherbromid.

Fencholnatrium.

Bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Kampher in trockenem Ligroin entsteht Natriumkampher, welcher beim Einleiten von Kohlensäure in kamphokarbonsaures Natrium übergeht. Dasselbe Verhalten zeigt das Fenchol.

Fenchol wurde in trockener Ligroinlösung mit kleinen Stückchen metallischem Natrium versetzt und sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen war das Natrium verschwunden und an seine Stelle ein hellgelber, pulveriger Niederschlag getreten. Derselbe wurde durch Einleiten von

1) Jahresbericht 1862, 462.

Kohlensäure in das Natriumsalz einer im freien Zustande zähflüssigen Säure umgewandelt, die jedoch nicht näher untersucht wurde.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Fenchol.

Die Verbindungen, welche das Fenchol mit Brom und mit metallischem Natrium eingeht, sind den analogen Verbindungen des Kamphers so ähnlich, dass ich vermuthete, dass das Fenchol in naher Beziehung zum Kampher stehe.

Um über die Bindung des Sauerstoffatomes Klarheit zu erhalten, versuchte ich die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Fenchol.

Fenchol wurde in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat versetzt und soviel Alkohol, dass eine klare Lösung entstand. Nach zweistündigem Erwärmen am Rückflusskühler, wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Es schied sich ein dunkelgefärbtes Oel ab, welches nicht fest zu erhalten war, weshalb ich von der Analyse absah.

Das Kampherphenylhydrazon, auf dieselbe Weise erhalten, wird von L. Balbiano [1]) als ein Oel beschrieben, welches bei — 15° nicht fest wird.

Fencholoxim.

$C_{10}H_{16}NOH$.

Zu einem besseren Resultate führte die Einwirkung von Hydroxylamin auf Fenchol. Ich versuchte dieselbe unter Benutzung der von Nägeli [2]). für die Bildung des

1) Gazett. chimi. XV. 246, 248.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 497.

Kampheroxims, beschriebenen Methode. 5 g Fenchol wurden in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in starkem Ueberschuss und soviel einer koncentrirten wässerigen Natriumkarbonat-Lösung versetzt, dass alkalische Reaktion entstand. Dem Gemisch wurde soviel Alkohol zugesetzt, dass eine klare Lösung entstand. Nachdem dieselbe einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde sie bei Seite gestellt und sich selbst überlassen.

Nach mehrtägigem Stehen zeigten sich feine Krystallnadeln, welche sich allmählich mehrten und die ganze Flüssigkeit durchsetzten. Nach acht Tagen wurden die gebildeten Krystalle gesammelt und mit Wasser abgewaschen. Aus der Lauge krystallisirte beim Verdunsten des Alkohols eine weitere Menge der Verbindung aus. Im weiteren Verlaufe der Arbeit beobachtete ich, dass die Ausbeute an Fencholoxim eine bessere wurde, je länger das Reaktionsgemisch sich selbst überlassen blieb. Ich sammelte nach etwa acht Tagen die gebildeten Krystalle und stellte die Laugen wieder bei Seite. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Manipulation wurde, um den letzten Rest des Oxims zu gewinnen, der Alkohol von den Laugen im Vacuum abdestillirt und zur Bereitung von Oxim wieder verwandt. Ich beobachtete ferner, dass es zweckmässig war, in nicht zu grossen Mengen zu arbeiten. Die besten Ausbeuten erhielt ich bei Verarbeitung von je 20 g Fenchol und salzsaurem Hydroxylamin.

Das Fencholoxim ist in kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in heissem Wasser, aus welcher Lösung es beim Erkalten in feinen Nadeln wieder auskrystallisirt. Mit strömenden Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Von Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln wird es leicht gelöst. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in langen, feinen Nadeln, aus Essigäther in prachtvollen Säulen. Das Fencholoxim wird in der Kälte von Säuren ge-

löst, und aus dieser Lösung durch Alkalien wieder ausgefällt. Es hat einen schwach kampherartigen Geruch und Geschmack und schmilzt bei 148—149 °.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2572 g Substanz gaben 0,6770 CO_2 und 0,2424 H_2O.

II. 0,2306 g Substanz gaben 17,5 cbm Stickgas bei 19° und 754 mm Druck.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}NOH$	Gefunden:
C 71,82	71,79
H 10,20	10,49
N 8,40	8,65

Hieraus geht hervor, dass dem Fencholoxim die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}NOH$ zukommt, es ist also isomer dem Kampheroxim.

Das zum Vergleiche hergestellte Kampheroxim hat grosse Aehnlichkeit mit dem Fencholoxim, unterscheidet sich aber genügend von ihm durch seinen Schmelzpunkt. Nägeli[1]) giebt für das Kampheroxim den Schmelzpunkt 115 ° an, während das von mir erhaltene Kampheroxim bei 118—119 ° schmilzt.

Salzsaures Fencholoxim.

$C_{10}H_{16}NOH \,.\, HCl$.

Das Fencholoxim addirt analog dem Kampheroxim leicht Salzsäure, mit derselben eine unbeständige Verbindung eingehend.

In eine Lösung von Fencholoxim in trocknem Aether, wurde trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Es entstand ein voluminöser, weisser, feinkrystallinischer Niederschlag, welcher mit trocknem Aether ausgewaschen wurde. Nach

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 497.

dem Trocknen über Kali im Vacuum ergab die Chlorbestimmung, durch direkte Fällung aus verdünntem Alkohol folgende Werthe:

0,2150 g Substanz gaben 0,1520 AgCl = 0,0375 Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{16}NOH . HCl$	
Cl 17,42	17,48.

Hieraus geht hervor, dass der so erhaltene Körper salzsaures Fencholoxim ist von der Formel $C_{10}H_{16}NOH . HCl$. Dasselbe hat einen schwachen, dem Fencholoxim ähnlichen Geruch und schmilzt unter Zersetzung bei 118—119°. Es ist in Wasser sehr wenig, leicht jedoch in verdünntem Alkohol löslich.

Die Salzsäure ist nur sehr schwach gebunden. Bei dem Versuche das Salz aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, erhielt ich feine Krystallnadeln, welche keine Chlorreaktion mehr gaben und den Schmelzpunkt des Oxims zeigten. Wird das in Aether suspendirte salzsaure Fencholoxim weiter mit trocknem Salzsäuregas behandelt, so verschwindet der Niederschlag wieder und es entsteht eine schwach trübe Lösung. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein starkriechendes Oel, das weiter unten zu besprechende Fencholoximanhydrid.

Das von Nägeli [1]) dargestellte salzsaure Kampheroxim ist dem salzsauren Fencholoxim in seinem Verhalten sehr ähnlich. Beide Körper unterscheiden sich aber hinreichend durch ihren Schmelzpunkt. Beckmann [2]) giebt denselben bei 162° an, während das von mir erhaltene salzsaure Kampheroxim bei 153—154° schmilzt. Dasselbe wird durch überschüssige Salzsäure nicht verändert. In Lösung zerfällt es ebenso, wie das salzsaure Fencholoxim in seine Componenten.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2981.

2) Annalen d. Chemie 250, 255.

Einwirkung von Säuren auf Kampheroxim und Fencholoxim.

Nägeli[1]) giebt an, dass das Kampheroxim ausserordentlich beständig gegen Säuren sei. Es wird zwar von denselben gelöst, aber nicht beim Erwärmen in seine Componenten gespalten. Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 100—120° erhitzt, bleibe es unverändert. Beim Behandeln mit Acetychlorid[2]) erhielt er an Stelle des erwarteten Esters unter Wasserabspaltung einen Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N$, das „Kampheroximanhydrid". Er will dasselbe als ein Nitril angesehen haben, obwohl es ihm nicht gelang dasselbe durch Verseifen in eine Säure überzuführen.

Goldschmidt[3]) und Leukart[4]) weisen darauf hin, dass das Kampheroximanhydrid sich auch beim Kochen des Oxims mit verdünnten Säuren bildet. Ueber die Constitution des Anhydrids sind ihre Meinungen indessen verschieden.

Goldschmidt hält dasselbe für ein Nitril, da es durch Verseifen mit alkoholischem Kali in eine Karbonsäure, die „Kampholensäure" übergeführt werde. Das hierbei als Zwischenglied gebildete Isokampheroxim sieht er als das Amid dieser Säure an. Diese Annahme stützt er noch dadurch, dass er beim Erhitzen von kampholensaurem Ammoniak durch Wasserabspaltung Isokampheroxim, und aus diesem, durch weitere Wasserabspaltung, Kampheroximanhydrid erhielt. Als weiteren Beweis, dass das An-

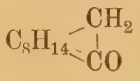
---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 497.
2) Daselbst 16, 2981.
3) Daselbst 17, 2069 und 2717. 18, 1632. 20, 483.
4) Daselbst 20, 104.

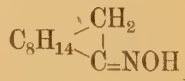
hydrid ein Nitril sei, führt er die Bildung eines Amidoxims mit Hydroxylamin an, eine Eigenschaft, welche nach Tiemann[1]) nur den Nitrilen zukommt. Ferner führt er die Bildung von Amidinen mit salzsaurem Anilin und p. Toluidin an, und den Uebergang in ein primäres Amin mit nascirendem Wasserstoff.

Dass die Kampholensäure wirklich eine Karboxylgruppe enthalte, glaubt er durch ihre sauren Eigenschaften und durch das Produkt, welches er bei der trocknen Destillation von kampholensaurem Calcium erhielt, zu beweisen. Er erhielt bei derselben an Stelle des erwarteten Ketons $\begin{matrix}C_9H_{15}\\C_9H_{15}\end{matrix}\!\!>\!O$, einen Kohlenwasserstoff der Formel C_9H_{16}, welchen er als identisch mit dem aus der Kampholensäure erhaltenen Kampholen erklärt.

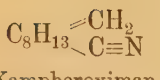
Er kommt unter Annahme der Kekulé'schen Kampherformel zu folgenden Formeln:



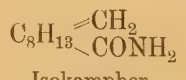
Kampher.



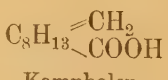
Kampheroxim.



Kampheroximanhydrid.



Isokampheroxim.



Kampholensäure.

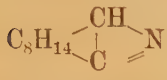
Bei der Bildung des Anhydrids aus dem Kampheroxim nimmt Goldschmidt also eine Sprengung des Kohlenstoffringes an.

Leukart sieht das Anhydrid nicht als ein Nitril an, er will bei der Bildung desselben die ringförmige Bindung bestehen lassen. In der Kampholensäure soll keine Karboxylgruppe sein, sondern sollen die beiden Sauerstoffatome an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein.

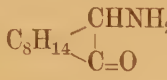
Für Kampher und Kampheroxim dieselben Formeln

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 126 und 1685.

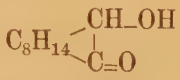
wie Goldschmidt annehmend, stellt Leukart für die weiteren Derivate folgende Formeln auf.



Kampheroximanhydrid.



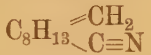
Isokampheroxim.



Kampholensäure.

E. Bamberger[1]) vertritt, in seiner Diskussion über die „Formulirung der Kampherbasen", die Ansicht von Goldschmidt. Er stützt sich dabei auf das übereinstimmende Verhalten, des von ihm dargestellten Tetrahydro-β-naphtylamins, mit dem von Leukart und Bach[2]) aus dem Kampher und Ammoniumformiat erhaltenen Bornylamin.

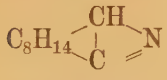
Goldschmidt[3]) erhielt durch Reduktion von Kampheroximanhydrid „Kamphylamin", welchem er, von der Formel des Anhydrids ausgehend, folgende Formel gab:



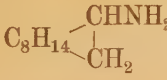
Kampheroximanhydrid.

Kamphylamin.

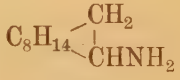
Leukart hingegen hält das Kamphylamin stellungsisomer mit dem Bornylamin und nimmt folgende, mit seiner Anhydridformel im Zusammenhang stehenden Formeln an:



Kampheroximanhydrid.



Kamphylamin.



Bornylamin.

Demnach müsste, da Bornylamin als ein hydrirtes Karvacrylamin angesehen wird, Kamphylamin dieselben Eigenschaften wie dieses, und das Tetrahydro-β-naphtylamin zeigen. Dieses ist aber nach Goldschmidt nicht der Fall. Kamphylamin verhält sich nach ihm wie ein aliphatisches

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1125.
2) Daselbst 20, 104.
3) Daselbst 18, 1632 und 3297.

Amin, denn seine Amidgruppe ist auf normale Weise durch die Hydroxylgruppe ersetzbar.

Daher kommt Bamberger zu dem Schlusse, dass die Leukart'schen Formeln für Kampheroximanhydrid und Kamphylamin widerlegt sind.

Welche dieser Ansichten die richtige ist, lässt sich noch nicht mit Sicherheit sagen, jedoch dürfte die Reduktion des Fenchols, Fencholoxims und Fencholoximanhydrids darüber Aufschluss geben.

Wenn sich auch eine Verschiedenheit im Kampheroxim und Fencholoxim bemerkbar machte, so war damit die Verschiedenheit, besonders aber die Stellungsisomerie des Kamphers und Fenchols noch nicht bewiesen.

In neuerer Zeit ist durch zahlreiche Arbeiten von Beckmann, V. Meyer und Auwers, Hantsch und Werner u. a. auf die Existenz von isomeren Oximen hingewiesen worden, deren Isomerie nicht durch verschiedene Gruppierung der Kohlenstoffatome erklärt werden kann. Es ist noch eine offene Frage, ob die Isomerie dieser Oxime auf einer verschiedenen Constitution der Oximidogruppe beruht, oder durch stereochemische Auffassung erklärt werden darf. Jedenfalls ist die Möglichkeit der Existenz eines isomeren Kampheroxims gegeben, welches zu dem von Nägeli dargestellten sich verhalten würde, wie das β- zum α-Benzaldoxim. Es konnte somit aus der Existenz des Fencholoxims noch nicht auf das Vorhandensein eines stellungsisomeren Kamphers geschlossen werden, da in dem als „Fenchol" bezeichneten Oele immerhin der durch Verunreinigungen flüssig gehaltene „Kampher" vorliegen konnte, welcher unter den zufälligen Bedingungen der Reaktion ein isomeres β-Kampheroxim geliefert hatte.

Um zu entscheiden, ob in der That Fencholoxim oder β-Kampheroxim vorlag, war es das nächstliegende, die vorstehend erwähnten Derivate aus dem Fencholoxim zu bereiten.

Bei dieser Gelegenheit wurden auch einige Beobachtungen mit dem Kampheroxim gemacht, welche zunächst angeführt werden mögen.

Wie schon erwähnt, wird das Kampheroxim beim Erwärmen mit Säuren in das Kampheroximanhydrid übergeführt. Die Bildung des Anhydrids vollzieht sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure sehr glatt. Zuerst wird das Oxim von der Säure klar gelöst, beim weiteren Erwärmen dieser Lösung wird dann das Anhydrid abgespalten.

Zur Gewinnung desselben verfuhr ich so, dass ich die Lösung des Oxims in einem zur Wasserdampf-Destillation vorbereiteten Kolben vornahm. Sobald die Abscheidung des Anhydrids bewirkt war, wurde dasselbe mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium destillirt.

Dass das auf diese Weise aus dem Kampheroxim erhaltene, bei 216—218° siedende Produkt wirklich Kampheroximanhydrid war, wurde durch die Analyse bewiesen.

I. 0,1795 g Substanz gaben 0,5308 CO_2 und 0,1660 H_2O.
II. 0,2602 g Substanz gaben 22,5 cbm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{15}N$	I	II
C 80,49	80,61	—
H 10,08	10,25	—
N 9,42	—	9,56.

Folglich war dasselbe Kampheroximanhydrid der Formel $C_{10}H_{15}N$. Dasselbe ist entstanden nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}NOH - H_2O = C_{10}H_{15}N.$$

Wird Fencholoxim auf die oben beschriebene Art mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so entsteht ein bei 217—219° siedendes Oel von starkem Pfeffermünz- und Kamphergeruch.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1288 g Substanz gaben 0,3800 CO_2 und 0,1204 H_2O.

II. 0,2616 g Substanz gaben 22,2 cbm Stickgas bei 15° und 753 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{15}N$	I	II
C 80,49	80,46	—
H 10,08	10,41	—
N 9,42	—	9,84.

Die aus dem Fencholoxim erhaltene Verbindung, welche Fencholoximanhydrid genannt werden möge, hat somit ebenfalls die Formel $C_{10}H_{15}N$ und da sie den gleichen Siedepunkt und einen ähnlichen Geruch hatte, wie das Kampheroximanhydrid, so wurden beide Körper anfangs für identisch gehalten. In der That zeigten dieselben gegen Brom ein gleiches Verhalten.

Beide Verbindungen addiren mit Leichtigkeit Brom, mit demselben aber nur sehr unbeständige Verbindungen eingehend. Die Bromirung wurde in Eisessiglösung unter guter Abkühlung vorgenommen. Sowohl das Bromadditionsprodukt des Kampheroximanhydrids, wie das des Fencholoximanhydrids, wurden als schwere, hellrothe Oele erhalten, welche allen Bemühungen zum Trotze nicht fest zu erhalten waren.

Da diese Versuche bei warmer Sommertemperatur vorgenommen wurden, ist nicht ausgeschlossen, dass Versuche, welche in günstigerer Jahreszeit ausgeführt werden, bessere Resultate geben.

Von etwas besserem Erfolg begleitet, waren die Versuche zu Bromwasserstoff-Additionsprodukten der Anhydride zu gelangen. Es glückte mir wenigstens das Bromwasserstoff-Additionsprodukt des Fencholoximanhydrids in eine feste Verbindung überzuführen und dadurch einen Beweis für die Verschiedenheit beider Anhydride zu lie-

fern. Die Versuche wurden mit einer kaltgesättigten Bromwasserstofflösung in Eisessig vorgenommen, und dann das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen.

Das auf diese Weise behandelte Kampheroximanhydrid lieferte ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches nicht fest zu erhalten war.

Das ebenso behandelte Fenchoroximanhydrid lieferte auch ein Oel, welches aber in der Kälte bald zu einer festen Masse erstarrte. Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich und glückte es mir nicht das Additionsprodukt aus diesem, oder aus einem anderen Lösungsmittel krystallisirt zu erhalten. Mit der Luft in Berührung gebracht, zerfällt dasselbe unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure.

Um zu Analysen reinem Material zu gelangen, löste ich das erhaltene Produkt, nach schnellem Trocknen auf unglasirtem Thonteller, in Eisessig auf und fällte es aus dieser Lösung durch Eingiessen in Eiswasser wieder. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Manipulation gelangte ich zu einer weissen, sehr unbeständigen, körnigen Masse, welche schnell zwischen Filtrirpapier getrocknet in ein gewogenes, mit Glasstöpsel versehenes Wiegegläschen gefüllt wurde.

Eine nach Carius ausgeführte Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0,0796 g Substanz gaben 0,0623 AgBr = 0,02651 Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{15}N$. HBr	
Br 34,75	33,31.

Dass kein besseres Resultat erzielt wurde, ist der leichten Zersetzlichkeit des Körpers zuzuschreiben.

Isofencholoxim.

$C_{10}H_{17}NO$.

Um weitere Anhaltspunkte zu einem Vergleich der Nitrile des Kamphers und Fenchols zu gewinnen, wurden dieselben mit alkoholischem Kali verseift.

Nägeli [1]) erhielt beim Kochen von Kampheroximanhydrid mit alkoholischem Kali „Isokampheroxim". Ich versuchte deshalb aus dem Fencholoximanhydrid zu einem ähnlichen Produkte zu gelangen.

Fencholoximanhydrid wurde nach der von Nägeli für die Bildung von Isokampheroxim gegebenen Vorschrift 5—6 Stunden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht, wobei sich eine schwache Ammoniakentwicklung bemerkbar machte. Alsdann wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Nach dem Erkalten schieden sich kleine, gelbgefärbte Krystallblättchen ab, welche in Alkohol gelöst, durch Kochen mit frisch geglühter Thierkohle entfärbt wurden.

Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol gelangte ich zu feinen, perlmutterglänzenden, leicht sublimirbaren Krystallen, welche den Schmelzpunkt 113—114° hatten.

Das Isofencholoxim ist in kaltem Wasser unlöslich, von kochendem Wasser wird es gelöst, aus welcher Lösung es beim Erkalten in feinen schillernden Krystallblättchen erhalten wird. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, ebenso in Säuren, aus deren Lösung es durch Alkalien wieder ausgefällt wird.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1454 g Substanz gaben 0,3836 CO_2 und 0,1332 H_2O.

II. 0,1839 g Substanz gaben 13,5 cbm Stickgas bei 15° und 748 mm Druck.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 805.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{17}NO$	I	II
C 71,82	71,95	—
H 10,20	10,20	—
N 8,40	—	8,46.

Es lag also ein Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO$ vor.

Auch hier stellte ich des Vergleiches halber das Isokampheroxim dar. Beide Verbindungen unterscheiden sich schon zur Genüge durch ihren Schmelzpunkt. Derselbe liegt beim Isokampheroxim bei 125° und beim Isofencholoxim bei 113—114°.

Ein weiterer Unterschied machte sich beim Verseifen beider Verbindungen bemerkbar. Das Kampheroximanhydrid wird bedeutend leichter verseift, wie das Fencholoximanhydrid.

Die Ausbeute an Isokampheroxim war eine ungleich geringere, wie beim Isofencholoxim, obgleich zu beiden Versuchen derselbe Zeitraum und gleiche Mengen verwandt wurden. An Stelle des erwarteten Isokampheroxims war die Reaktion einen Schritt weiter gegangen und erhielt ich neben Kampholensäure nur wenig Isokampheroxim.

Beim Fencholoximanhydrid war es umgekehrt. Ich erhielt eine reichliche Ausbeute an Isooxim neben sehr wenig Säure. Es zeigte sich auch später bei dem Versuche das Isofencholoxim weiter zu verseifen. Die Reaktion ging so langsam von Statten, dass selbst nach viertägigem Kochen mit alkoholischem Kali nur ein Theil des Isofencholoxims verseift war.

Fencholensäure.

$C_{10}H_{16}O_2$.

Wie bereits erwähnt, ist das Isofencholoxim sehr beständig gegen alkoholisches Kali.

Um dasselbe vollständig zu verseifen, wurde so lange mit alkoholischem Kali gekockt, bis sich keine Abspaltung von Ammoniak mehr bemerkbar machte. Alsdann wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Beim Erkalten krystallisirte noch eine kleine Menge Isofencholoxim aus, welche abfiltrirt wurde.

Die Lösung des Kalisalzes der Säure wurde nach dem Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten hinterblieb eine ölige, dunkelgefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichen Geruch. Dieselbe wurde nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium destillirt.

Bei 257—260° ging eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit von starkem Geruch über, welche in Wasser unlöslich war. In Alkohol und Aether, sowie in Alkalien ist dieselbe löslich.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1647 g Substanz gaben 0,4324 CO_2 und 0,1436 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{16}O_2$	
C 71,41	71,60.
H 9,54	9,71.

Folglich kommt der Säure die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ zu, ist also isomer der Kampholensäure, welche bei 254—255° siedet.

Leider hatte ich nicht genügend Material, um beide Säuren näher untersuchen zu können.

Das Ammoniaksalz der Fencholensäure, durch Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung derselben erhalten, bildet eine leicht zerfliessliche Masse. Das fencholensaure Silber ist in Wasser sehr schwer löslich.

Verhalten des Fencholoxims und Kampheroxims gegen Salpetersäure.

Ein weiterer Beweis für die Verschiedenheit des Kampheroxims und Fencholoxims ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure.

Fencholoxim und Kampheroxim werden durch Salpetersäure nicht in ihre Anhydride, sondern in Oxydationsprodukte verwandelt. Die Oxydation ist eine äusserst heftige, wie sich bei einem Vorversuche im Reagirglase zeigte. Einige Krystalle Fencholoxim wurden mit Salpetersäure übergossen und schwach erwärmt. Nachdem das Oxim gelöst war, trat eine solch heftige Reaktion ein, dass das Gemisch aus dem Gefässe geschleudert wurde.

Ich versuchte deshalb die Oxydation ohne Wärmeanwendung zu bewirken. Es zeigte sich dabei, dass das Fencholoxim bedeutend leichter von der Salpetersäure angegriffen wurde wie das Kampheroxim. Es wurden je 2 g Oxim in einem Kolben mit einer Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht bei 22° übergossen und die Kolben mit aufsteigendem Kühler versehen.

Das Fencholoxim wurde sofort gelöst und färbte sich die Lösung bald grün.

Das Kampheroxim bedurfte längerer Zeit bis zur Lösung und wurde die Lösung nur schwach gelb gefärbt.

Nachdem beide Lösungen über Nacht gestanden hatten, wurden dieselben auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Unter heftiger Entwicklung von Stickoxyd färbten sich beide Lösungen dunkler. Die Lösung des Kampheroxims trübte sich bald und schied ebenso, wie die klarbleibende Lösung des Fencholoxims, ein bald erstarrendes Oel ab.

Nach beendeter Reaktion wurde abfiltrirt. Die Menge der erhaltenen Produkte war jedoch so gering, dass eine Reindarstellung derselben zur Analyse nicht gelang.

Einwirkung von Natrium und Alkohol auf Fenchol.

Kampher wird in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium zu Borneol reduzirt. Ich versuchte aus dem Fenchol ein ähnliches Reduktionsprodukt zu erhalten, und benutzte die von Wallach[1]) für die Umwandlung des Kamphers in Borneol gegebene Vorschrift.

Fenchol wurde in 96 % Alkohol gelöst und nach und nach die vorgeschriebene Menge metallisches Natrium durch das aufgesetzte weite Kühlrohr der Lösung zugefügt. Gegen Ende der Reaktion wurde zur Erhöhung der Selbsterwärmung eine kleine Menge Wasser zugesetzt.

Nachdem alles Natrium verbraucht war, wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen. Es schied sich ein Oel ab, welches durch Destilliren mit Wasserdampf gewonnen wurde. Dasselbe zeigte nach dem Trocknen mit Kali den unveränderten Siedepunkt des Fenchols und wurde auch beim Einstellen in eine Kältemischung nicht fest.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1400 g Substanz gaben 0,4056 CO_2 und 0,1374 H_2O.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{10}H_{16}O$,	$C_{10}H_{18}O$	
C	78,93	77,92	79,0
H	10,56	11,68	10,9.

Ich hatte also unverändertes Fenchol zurückerhalten. Ob neben diesem noch ein dem Borneol entsprechendes Reduktionsprodukt entstanden war, liess sich bei der geringen Menge des für den Versuch zur Verfügung stehenden Materials nicht mit Sicherheit entscheiden.

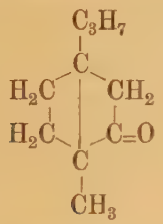
Die im Vorstehendem mitgetheilten Beobachtungen, haben eine ausserordentlich nahe Verwandtschaft des Fenchols mit dem Kampher nachgewiesen. Man überzeugt

1) Annalen d. Chemie 230, 225.

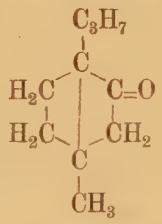
sich leicht davon durch einen Blick auf die nachstehende Tabelle.

Fenchol	Kampher
flüssig; Siedep. 190—193 °.	fest; Siedep. 204 °.
Fencholoxim	Kampheroxim
Schmelzp. 148—149 °.	Schmelzp. 118—119 °.
Salzsaures Fencholoxim	Salzsaures Kampheroxim
Schmelzp. 118—119 °.	Schmelzp. 153—154 °.
Fencholoximanhydrid	Kampheroximanhydrid
Siedep. 217—219 °.	Siedep. 216—217 °.
Isofencholoxim	Isokampheroxim
Schmelzp. 113—114 °.	Schmelzp. 125 °.
Fencholensäure	Kampholensäure
Siedep. 257—260 °.	Siedep. 254—255 °.

Sucht man sich schon jetzt Rechenschaft abzulegen über die Art der zwischen Fenchol und Kampher bestehenden Isomerie, so kommt man zu der schon in der Einleitung ausgesprochenen Vermuthung, dass in dem Fenchol der bisher unbekannte stellungsisomere Kampher vorliegt.



Kampher.



Fenchol.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht definitiv zu beweisen, sind noch verschiedene Versuche nothwendig, welche auszuführen mir leider nicht mehr möglich war; der wichtigste von diesen wird die Oxydation des Fenchols sein. Ist die in dieser Abhandlung vertretene Ansicht richtig, so muss bei dieser Reaktion Kamphersäure entstehen.

Anhang.

Ueber die in den Destillationswässern der ätherischen Oele vorkommenden Säuren.

Die Arbeiten Wallachs auf dem Gebiete der ätherischen Oele und Terpene, haben über die chemische Natur der den ätherischen Oelen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltigen Derivate eine Menge neuer Ergebnisse gefördert. Wir kennen jetzt mit ziemlicher Sicherheit die Beziehungen beider Körperklassen zu einander.

Sehr im Unklaren sind wir indessen noch über die Natur jener Körper, welche die eigentlich riechenden Bestandtheile der ätherischen Oele ausmachen.

Bei einzelnen Oelen kennen wir die Stoffe, welche denselben den specifischen Geruch ertheilen, so z. B. im Eukalyptusöle und Wurmsamenöle des „Cineol“ und im Zimmtöle der „Zimmtaldehyd“.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass beim Fraktioniren der ätherischen Oele zuerst immer ein wasserhaltiges, schwachsaures Produkt erhalten wird. So macht Wallach [1]) darauf aufmerksam, dass beim Destilliren des ätherischen Oeles, welches aus den Blättern von Eucalyptus globulus erhalten wird, zuerst Aldehyde und Säuren

1) Annalen d. Chemie 246, 237 und 283.

übergehen. Dieselben sind im Rohöle frei enthalten und können durch Schütteln mit Alkalien demselben entzogen werden.

Es ist ferner bekannt, dass beim Fraktioniren der meisten ätherischen Oele der charakteristische Geruch derselben mehr oder minder verschwindet, und Gerüche auftreten, welche lediglich den in denselben enthaltenen Kohlenwasserstoffen zukommen. Ebenso verlieren viele ätherische Oele bei der Berührung mit der Luft, besonders unter gleichzeitiger Einwirkung des Lichtes ihren Geruch.

Diese Vorgänge lassen uns Körper von sehr leichter Zersetzlichkeit vermuthen.

Von den bekannten Körpern der organischen Chemie sind die Ester und die diesen nahestehenden Verbindungen durch ihren charakteristischen Geruch ausgezeichnet.

Die Vermuthung, dass die Träger des Geruches der ätherischen Oele mit den Estern in naher Beziehung stehen, erhält durch die Beobachtung, dass organische Säuren ein nie fehlender Bestandtheil der ätherischen Oele sind, eine wesentliche Stütze. Damit steht auch die leichte Zersetzlichkeit der ätherischen Oele in Einklang, ist doch das leichte Verseifen der Ester beim Kochen mit Wasser bekannt.

Es musste daher von Interesse sein, die Natur der in den Destillationswässern der ätherischen Oele enthaltenen Säuren aufzuklären. Die von mir darüber angestellten Untersuchungen förderten folgende Resultate.

Die Hauptmenge der in den Destillationswässern vorkommenden Säuren besteht aus Essigsäure und stellenweise Ameisensäure. Ausser diesen sind jedenfalls noch geringe Mengen höherer Fettsäuren in denselben enthalten, jedoch reichte das mir zur Verfügung stehende Material nicht aus, um dieselben festzustellen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Wallach wurden in der Fabrik der Herren Schimmel & Co. die sauren

Destillationswässer verschiedener ätherischer Oele mit Natriumkarbonat gesättigt und zur Trockne gedampft.

Für die freundliche Ueberlassung einiger so gewonnenen Präparate bin ich der genannten Firma zum Danke verpflichtet.

Die Verarbeitung dieser Natriumsalze war folgende:

Dieselben wurden fein gepulvert am Rückflusskühler mehrfach mit absolutem Alkohol ausgekocht, wodurch die organischen Salze in Lösung gingen. Den Lösungen wurde der Alkohol durch Destilliren im Vacuum entzogen und der Rückstand in wenig Wasser gelöst.

Von der Ansicht ausgehend, dass man es mit einem Gemenge sowohl niederer wie hochatomiger Fettsäuren zu thun hätte, wurde die Lösung einer fraktionirten Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es wurde eine entsprechend kleine Menge verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und dann mit Wasserdampf so lange destillirt, bis das Destillat keine saure Reaktion mehr zeigte. Auf diese Weise wurden durch allmählichen Zusatz von Schwefelsäure verschiedene Fraktionen erhalten, welche alsdann mit Ammoniak gesättigt und eingedampft wurden. Aus den koncentrirten Lösungen wurden durch Silbernitrat die Silbersalze ausgefällt.

Säuren der Destillationswässer des Kümmelöles.

Die Lösung des Ammoniumsalzes der ersten Fraktion lieferte auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen, voluminösen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde.

Die auf diese Weise erhaltenen dünnen, glänzenden Krystallnadeln waren in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in kochendem Wasser.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1718 g Substanz gaben 0,0931 CO_2 und 0,0291 H_2O.
II. 0,0682 g Substanz gaben 0,0442 Silber.

Berechnet für:	Gefunden:	
CH_3COOAg	I.	II.
C 14,37	14,77	—
H 1,80	1,82	—
Ag 64,65	—	64,80.

Es lag also Silberacetat vor, folglich enthielt die erste Fraktion nur Essigsäure.

Um zu sehen, ob nicht noch eine höher atomige Säure in den Destillationswässern des Kümmelöles enthalten sei, wurde die letzte Fraktion auf dieselbe Weise behandelt.

Es gelang nicht ein einheitlich krystallisirtes Silbersalz zu erhalten. Die Krystalle hatten ein eigenthümlich warzenförmiges Aussehen. Eine ausgeführte Silberbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,0330 g Substanz gaben 0,0212 Silber.

Berechnet für:		Gefunden:
CH_3COOAg	C_2H_5COOAg	
Ag 64,65	59,64	64,24.

Hieraus ergiebt sich, dass der grösste Theil des Silbersalzes aus essigsaurem Silber bestand, welches nur mit geringen Mengen einer höheren Fettsäure verunreinigt war. Leider fehlte es an Material, um diese Säure zu charakterisiren. Jedenfalls ist aber hierdurch festgestellt, dass die Hauptmenge der Säuren aus den Destillationswässern des Kümmelöles aus Essigsäure besteht.

Säuren der Destillationswässer des Nelkenöles.

Die Untersuchung der Natriumsalze der Destillationswässer des Nelkenöles führte zu ähnlichem Resultate, wie die des Kümmelöles.

Die erste Fraktion enthielt nur Essigsäure, während

sich bei den späteren Fraktionen ein beständiges Sinken des Silbergehaltes der Silbersalze bemerkbar machte, und das Umkrystallisiren derselben nicht mehr gelang. Bei dem Versuche, die Lösung des Silbersalzes in kochendem Wasser zu bewirken, wurde dasselbe mehr oder minder reduzirt.

Die Gegenwart von Ameisensäure war ausgeschlossen, da sich dieselbe, als leichter flüchtig wie Essigsäure, in der ersten Fraktion befinden musste, diese jedoch, wie bereits erwähnt, nur Essigsäure enthielt. Ich unterwarf daher das gefällte Silbersalz nach vorherigem sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether und Trocknen im Vacuumexsikkator der Analyse.

I. 0,1270 g Substanz gaben 0,0720 CO_2 und 0,0294 H_2O.
II. 0,0556 g Substanz gaben 0,0347 Silber.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	CH_3COOAg	C_2H_5COOAg	I.	II.
C	14,37	19,89	15,43	—
H	1,80	2,76	2,56	—
Ag	64,65	59,64	—	62,41.

Diese Analysen zeigten, dass der grösste Theil des Silbersalzes aus essigsaurem Silber bestand, welchem nur wenig einer höheratomigen Säure beigemengt war.

Da es mir aufgefallen war, dass die letzten Fraktionen Kaliumpermanganat reduzirten, hoffte ich durch Oxydation zu besseren Resultaten zu gelangen.

Ich oxydirte die Lösung des Ammoniumsalzes der letzten Fraktion mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und in der Kälte.

Nach beendeter Oxydation wurde von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, und das Filtrat eingedampft. Das trockene Salzgemenge wurde mit Alkohol ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging. Das nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibende Salz wurde in möglichst

wenig Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten desselben erhielt ich neben viel Essigsäure wenig einer festen Säure, welche sich nach dem Abdunsten der Essigsäure noch vermehrte. Dieselbe war in Wasser sehr wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht sublimirbar. Das Sublimat bestand aus weissen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 120—121°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,262 g Substanz gaben 0,6589 CO_2 und 0,1272 H_2O.

Berechnet für: C_6H_5COOH	Gefunden:
C 68,84	68,58.
H 4,92	5,39.

Es lag also Benzoësäure vor, woraus dieselbe entstanden, konnte nicht ermittelt werden.

Demnach fand ich in den Destillationswässern des Nelkenöles Essigsäure und in geringer Menge eine Säure, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzoësäure gibt.

Säuren der Destillationswässer der Kiefernwurzeln.

Bei der Wasserdampf-Destillation fiel es mir auf, dass besonders in der ersten Fraktion eine sehr flüchtige Säure überging und sich nebenbei ein eigenthümlich fruchtartiger Geruch bemerkbar machte.

Ich versetzte einen kleinen Theil der Fraktion mit Silbernitrat. Es entstand ein reichlicher, weisser Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen durch Ausscheiden von metallischem Silber schnell schwärzte. Eine andere Probe wurde mit fein vertheiltem Quecksilberoxyd geschüttelt und das nicht gelöste abfiltrirt. Beim Erwärmen des

Filtrats entstand unter Kohlensäure-Entwicklung ein grauer Niederschlag von metallischem Quecksilber. Hierdurch war die Gegenwart von Ameisensäure unzweifelhaft festgestellt.

Durch welche Verbindung der fruchtartige Geruch hervorgerufen wurde, konnte ich nicht ermitteln, da es mir an dem nöthigen Material fehlte.

In den nächsten Fraktionen verschwand die Ameisensäure und trat an ihre Stelle die Essigsäure.

Nachdem das Destillat keine saure Reaktion mehr zeigte, schwammen einige braune Oeltröpfchen auf der Destillationsflüssigkeit. Dieselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten desselben hinterblieb eine braune dicke Flüssigkeit, in welcher einige Krystallpartikel eingebettet waren. Dieselben wurden durch Absaugen von den Schmieren getrennt und in Alkohol gelöst und durch Kochen mit frisch geglühter Thierkohle entfärbt.

Es krystallisirten kleine, weisse Schuppen aus, welche in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform waren und bei 62° schmolzen. Leider reichte das Material nicht zu einer Analyse aus.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1889/90 und Sommersemester 1890 im chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. O. Wallach, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, für die überaus freundliche Theilnahme und Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung derselben zu Theil werden liess, meinen ganz besondern Dank auszusprechen.